

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 196 19 165 C 1

51 Int. Cl. 8: 199 C 45.22
C 04 B 41/88
C 04 B 41/69
C 09 D 5/38
C 09 D 1/00

21 Aktenzeichen: 196 19 165.3-42
22 Anmeldetag: 11. 5. 96
43 Offenlegungstag: —
46 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 11. 9. 97

DE 196 19 165 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
W.C. Heraeus GmbH, 63450 Hanau, DE

72 Erfinder:
Landgraf, Günter, Dr., 63454 Hanau, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 43 20 072 C1
DE 31 09 927 C2
DE 38 25 244 A1
DE 37 30 505 A1
DE 21 17 449 A
DE 20 12 304 A

DE-Z: cfi/Ber. DKG 70 (1993), 146-148;

64 Keramische Färbelösung (gelb) und ihre Verwendung

57 Mit wäßrigen keramischen Färbelösungen, die Titan- und Eisenverbindungen enthalten, lassen sich Wand- und Bodenfliesen und andere keramische Gegenstände gelb einfärben.

DE 196 19 165 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine keramische Färbelösung, die im wesentlichen aus Wasser und darin gelöster Metallverbindung besteht, und ihre Verwendung.

Es ist bekannt, keramische Fliesen durch oberflächliches Aufbringen von in den Scherben eindringenden Färbelösungen und anschließendes Brennen zu dekorieren. Da die Färbelösungen beim Brennen mit dem Scherben reagieren, ist eine Oberflächenversiegelung oder -fixierung nicht mehr erforderlich. Die Färbelösungen enthalten entweder anorganische Metallverbindungen — Salze (Halogenide, Sulfate, Nitrate) und Komplexe — oder organische Metallkomplexe (Metallchelate). Beim Einbrennen bilden sich daraus die entsprechenden Metalloxide oder Metallsilicate als farbgebende Komponenten. Die Färbelösungen besitzen eine wasserähnliche Konsistenz, so daß sie sich durch Aufsprühen auf die zu dekorierenden Fliesen aufbringen lassen. Um für die Siebdruck-Technik geeignet zu sein, müssen sie zu Pasten verdickt werden, zum Beispiel durch den Zusatz eines Celluloseethers oder von wasserlöslicher Stärke (cfi/Ber. DKG 70 (1993), 146—148).

Nach der deutschen Patentanmeldung V 5652 IV c lassen sich Iris- und Regenbogeneffekte auf Gegenständen aus Glas, Keramik, Porzellan und Kunststoff erzielen, indem die Gegenstände in Lösungen von Chloriden und Bromiden des vierwertigen Titans, Zirkoniums oder Hafniums in organischen wasserlöslichen Lösungsmitteln eingetaucht und anschließend gegebenenfalls in der Hitze getrocknet werden.

DE 20 12 304 A betrifft ein Verfahren zur Herstellung farbiger keramischer Werkstoffe unter Verwendung der Lösung mindestens einer farbigen anorganischen Verbindung eines Metalls der Nebengruppen des Periodensystems der Elemente. Bevorzugt werden die Salze von Kobalt, Chrom, Mangan, Eisen und Titan in wäßriger Lösung und tiefschwarze Farbtöne. So wird beispielsweise aus einer Aluminiumoxid-Keramik durch Behandeln mit einer wäßrigen Lösung von Eisenchlorid, Chromsäureanhydrid, Kobaltacetat, Mangannitrat und Titanylsulfat, Trocknen und Brennen eine schwarzgefärbte Keramik erhalten, deren Schwarzfärbung infolge des Titan-Gehaltes bei einem nachfolgenden Brand in reduzierender Atmosphäre noch verstärkt wird.

Aus DE 21 17 449 A ist es bekannt, umgebrannte Keramik-Gegenstände durch Aufbringen und anschließendes Einbrennen von Farblösungen zu dekorieren. Die Farblösungen sind Lösungen von Salzen der Übergangsmetalle (genannt werden Kupfer, Kobalt, Chrom, Eisen, Mangan, Nickel, Gold, Platin, Uran) in wäßrigen Mischungen, Glycerin, Alkohol, Zuckerlösungen oder ähnlichen Flüssigkeiten. Beim Brennen zersetzen sich die Übergangsmetallsalze zu den Oxiden, die die äußere Oberfläche der Keramik-Gegenstände gleichmäßig färben. Empfehlenswerte Salze der Übergangsmetalle sind u. a. die Acetate, Sulfate, Nitrate und Chloride. Die Farblösungen können ein oder mehrere Übergangsmetallsalze enthalten.

In DE 31 09 927 C2 wird ein Verfahren zur Herstellung von mit Porphyr- oder ähnlichen Mustereffekten dekoriertem keramischem Material unter Verwendung von flüssigen Farbzubereitungen in Form einer Dispersion oder Lösung einer oder mehrerer färbender Metallverbindungen in hydrophilem organischem Lösungsmittel, gegebenenfalls im Gemisch mit hydrophobem organischem Lösungsmittel und/oder Wasser, und Trocknung und Brennen vorgeschlagen. Geeignete

Farbzubereitungen bestehen zum Beispiel aus Kobaltcarbonat, Dipenten und Polyacrylatharz, aus Nickelchlorid, Celluloseether, Polypropylenglykol und Wasser und aus Kobaltnitrat, Eisenchlorid, Kobaltoxid, Nickeloxid und Polyethylenglykol.

DE 43 20 072 C1 betrifft ein Verfahren zum Blau-, Lila- oder Rosafärben von Keramik-Oberflächen unter Verwendung wäßriger Lösungen von Goldsalzen, zum Beispiel Gold(III)-chlorid und Tetrachlorogoldsäure. Die Goldsalz-Lösungen werden durch Sprühen, Tauchen, Malen oder Drucken aufgebracht. Die mit den Goldsalz-Lösungen behandelte Keramik wird getrocknet und bei Temperaturen zwischen 300 und 1400°C gebrannt. Bei der thermischen Zersetzung der Goldsalze bildet sich elementares Gold in feinverteilter Form. Die erzeugten Farbtöne hängen sowohl von der Goldkonzentration der wäßrigen Lösungen als auch von der Brenntemperatur ab.

Es stehen keramische Färbelösungen zur Verfügung, mit deren Hilfe sich in ansprechenden Farben eingefärbte keramische Fliesen herstellen lassen. Bisher fehlen aber Färbelösungen, die befriedigende gelbe Farben ergeben.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine im wesentlichen aus Wasser und darin gelöster Metallverbindung bestehende Färbelösung zu finden, mit der sich keramische Gegenstände ästhetisch ansprechend gelb einfärben lassen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Färbelösung, die als gelöste Metallverbindung ein Gemisch aus Titanverbindung und Eisenverbindung enthält.

Bewährt hat sich die Färbelösung, wenn die Konzentration an Titan und Eisen insgesamt mindestens 0,4 und höchstens 12 Gewichts-% beträgt. Dabei betragen die Titan-Konzentration und die Eisen-Konzentration jeweils 0,2—8 Gewichts-%. Vorzugsweise bestehen mindestens 25 Gewichts-% des Metall-Anteils der Färbelösung aus Titan.

Für die Färbelösung eignen sich solche Titan- und Eisenverbindungen, die in Wasser löslich sind oder wasserlösliche Verbindungen bilden. Die Titan- und Eisenverbindungen können Salze anorganischer und organischer Säuren, anorganische Komplexverbindungen und Verbindungen mit organischen Komplex- oder Chelatbildnern sein. Titan- und Eisenverbindungen dieser Art sind an sich bekannt und im Handel erhältlich. Beispiele dafür sind die Chloride, Sulfate, Nitrate, Acetate und Chelate mit Alkanolaminen, besonders Di- und Triethanolamin, Diketonen, besonders Acetylaceton, Hydroxycarbonsäuren, besonders Milchsäure und Citronensäure, einigen Glykolen, besonders Octylenglykol (2-Ethylhexandiol-1,3), und Aminopolycarbonsäuren, wie Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Hydroxyethylendiaminotriessigsäure. Besonders bewährt haben sich die Chloride und die Lactate und Citrate. Die Färbelösung kann eine oder mehrere der Titanverbindungen und eine oder mehrere der Eisenverbindungen enthalten.

Die Färbelösung wird durch Lösen der Titanverbindung(en) und Eisenverbindung(en) in Wasser hergestellt, gegebenenfalls unter Zusatz eines mit Wasser mischbaren Co-Lösungsmittels (Cosolvens), zum Beispiel eines Alkohols, Glykols, Glykolethers oder Polyethylenglykols.

Mit der Erfindung wird die Möglichkeit geschaffen, keramische Gegenstände unter Anwendung einer keramischen Färbelösung gelb einzufärben.

Die Intensität der erzeugten gelben Farben hängt sowohl von der Art und Konzentration der Titan- und Eisenverbindungen als auch von der Einbrenntemperatur und der Natur des Scherbens ab. Je höher die Titan- und Eisen-Konzentration der Färbelösung ist, umso intensiver sind die damit erzeugten Farben. Ein im Verhältnis zum Titan-Gehalt höherer Eisen-Gehalt verschiebt die gelbe Farbe ins Bräunliche. Eine ins Grünliche gehende Färbung der gebrannten keramischen Gegenstände kann, falls gewünscht, durch die Mitverwendung löslicher Chrom- und Kobaltverbindungen erzielt werden.

Die Färbelösung läßt sich auf einfache Weise durch Aufsprühen auf die zu dekorierenden Gegenstände aufbringen. Erfordert die Art und Weise des Aufbringens eine eher pastenartige Beschaffenheit, so kann die Viskosität der Färbelösung, wie an sich bekannt, durch den Zusatz verdickend wirkender Mittel entsprechend eingestellt werden.

Mit der erfindungsgemäßen Färbelösung lassen sich gebrannte und ungebrannte, glasierte und unglasierte keramische Gegenstände einfärben. Besonders interessante Dekorationsmöglichkeiten bieten sich, wenn die Färbelösung für das Einfärben von keramischen Wand- und Bodenfliesen benutzt wird. Die Einbrenntemperatur wird entsprechend den einzufärbenden Gegenständen gewählt und liegt vorzugsweise im Bereich von 800—1250°C.

Die mit der Färbelösung behandelten und anschließend gebrannten keramischen Gegenstände zeichnen sich durch die gleichmäßige Verteilung der farbgebenden Komponenten in einer relativ dicken Oberflächenschicht aus. Die infolge des Eindringens der Färbelösung in den Scherben ausgebildete gefärbte Oberflächenschicht kann 1—2 Millimeter dick sein, so daß eine materialabtragende Bearbeitung der keramischen Gegenstände möglich ist, ohne den Farbeindruck zu beeinträchtigen. Daher kann zum Beispiel ohne ein Verblässen der Farbe den eingefärbten keramischen Gegenständen durch nachträgliches Abschleifen und Polieren ein hochglänzendes Aussehen verliehen werden.

Zur näheren Erläuterung werden in den folgenden Beispielen keramische Färbelösungen gemäß der Erfindung und das Einfärben von ungebrannten, unglasierten Fliesen, die durch Trockenpressen hergestellt wurden, mit den Färbelösungen beschrieben.

Beispiel 1

Durch Lösen von 10 g Natriumtitancitrat (5,3% Titan) und 5 g Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat (21% Eisen) in 85 g Wasser wird eine Färbelösung hergestellt; der Titan-Gehalt beträgt 0,53 Gewichts-% und der Eisen-Gehalt 1,05 Gewichts-%.

Die Fliesen werden mit der Färbelösung besprüht und anschließend bei 1200°C gebrannt. Nach dem Brand weisen die Fliesen eine intensive ockergelbe Farbe auf.

Beispiel 2

Durch Lösen von 35 g Natriumtitancitrat (5,3% Titan) und 15 g Ammoniumeisencitrat (28% Eisen) in 50 g Wasser wird eine Färbelösung hergestellt; der Titan-Gehalt beträgt 1,8 Gewichts-%, der Eisen-Gehalt 4,2 Gewichts-%.

Die Fliesen werden mit der Färbelösung besprüht und anschließend bei 1200°C gebrannt. Nach dem

Brand weisen die Fliesen eine ockergelbe Farbe auf.

Beispiel 3

Durch Mischen von 30 g einer 30%igen Lösung von Titan(III)-chlorid in Salzsäure (9% Titan), 15 g Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat (21% Eisen) und 2 g Kobalt(II)-chlorid-Hexahydrat (25% Kobalt) mit 53 g Wasser wird eine Färbelösung hergestellt; der Titan-Gehalt beträgt 2,7 Gewichts-%, der Eisen-Gehalt 3,15 Gewichts-% und der Kobalt-Gehalt 0,5 Gewichts-%.

Die Fliesen werden mit der Färbelösung besprüht und anschließend bei 1200°C gebrannt. Nach dem Brand weisen die Fliesen eine fahlgrüne Farbe auf.

Patentansprüche

1. In den Scherben oder die ungebrannte Glasur eindringende keramische Färbelösung, die im wesentlichen aus Wasser und darin gelöster Metallverbindung besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die gelöste Metallverbindung ein Gemisch aus Verbindungen des Titans und des Eisens ist und die Titan- und Eisenverbindungen aus Salzen anorganischer oder organischer Säuren, anorganischen Komplexverbindungen oder Verbindungen mit organischen Komplex- oder Chelatbildnern bestehen und daß die Konzentration an Titan und Eisen insgesamt mindestens 0,4 und höchstens 12 Gewichts-% beträgt.
2. Färbelösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Titan-Konzentration und die Eisen-Konzentration jeweils 0,2—8 Gewichts-% beträgt und der Metall-Anteil der Färbelösung zu mindestens 25 Gewichts-% aus Titan besteht.
3. Färbelösung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Titan- und Eisenverbindungen Chloride sind.
4. Färbelösung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Titan- und Eisenverbindungen Verbindungen mit Alkanolaminen, Diketonen, Hydroxycarbonsäuren, Glykolen oder Amino-polycarbonsäuren sind.
5. Färbelösung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Titan- und Eisenverbindungen Lactate oder Citrate sind.
6. Färbelösung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein mit Wasser mischbares Co-Lösungsmittel (Cosolvens) enthält.
7. Verwendung der Färbelösung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Einfärben von keramischen Wand- und Bodenfliesen.
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbelösung auf durch Trockenpressen hergestellte ungebrannte Fliesen aufgebracht und die mit der Färbelösung versehenen Fliesen gebrannt werden.

- Leerseite -